

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-338590

(43)Date of publication of application : 27.11.2002

(51)Int.Cl. C07F 17/00
C23C 16/40
// C07F 5/00

(21)Application number : 2001-184122

(71)Applicant : KOJUNDO CHEM LAB CO LTD

(22)Date of filing : 15.05.2001

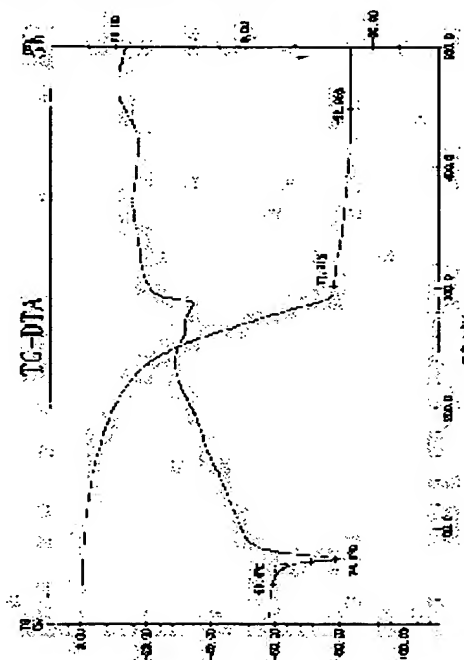
(72)Inventor : KADOKURA HIDEKIMI

(54) TRIS(ETHYLCYCLOPENTADIENYL) LANTHANOID, METHOD OF PRODUCING THE SAME AND METHOD OF PRODUCING OXIDE THIN FILM THROUGH VAPOR-PHASE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a new compound that is a lanthanoid compound suitable for producing lanthanoid-including thin film through CVD and is liquid at the vaporization temperature of $\geq 100^{\circ}\text{C}$ and has a vapor pressure of ≥ 1 Torr at $\leq 200^{\circ}\text{C}$, further provide a method of producing the thin film and a method of producing thin film through the CVD process.

SOLUTION: Praseodymium trichloride, PrCl_3 and (ethylcyclopentadienyl) potassium, $\text{K}(\text{EtCp})$ are allowed to react with each other in THF solvent at -78°C - room temperature for one day and night, then the solvent, unreacting reactants and salts are removed and the residue is distilled to obtain a fraction of $\text{Pr}(\text{EtCp})_3$ boiling at $180^{\circ}\text{C}/0.64$ Torr in 75% yield. The product melts at about 70°C . The vapor of $\text{Pr}(\text{EtCp})_3$ formed by gas bubbling from $\text{Pr}(\text{EtCp})_3$ heated at 140°C is mixed with H_2O vapor in the CVD chamber to deposit the film layer of $\text{Pr}(\text{OH})_3$ on the Si substrate at 350°C under 2 Torr vacuum and annealed the $\text{Pr}(\text{OH})_3$ layer at 700°C to form Pr_2O_3 film layer.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

THIS PAGE BLANK (USP 10)

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

THIS PAGE BLANK (USPIL)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-338590

(P2002-338590A)

(43) 公開日 平成14年11月27日 (2002.11.27)

| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テマコード* (参考) |
|---------------------------|-------|---------------|-----------------|
| C 0 7 F 17/00 | | C 0 7 F 17/00 | 4 H 0 4 8 |
| C 2 3 C 16/40 | Z A A | C 2 3 C 16/40 | Z A A 4 H 0 5 0 |
| // C 0 7 F 5/00 | | C 0 7 F 5/00 | D 4 K 0 3 0 |

審査請求 未請求 請求項の数 6 凸面 (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2001-184122(P2001-184122)

(22) 出願日 平成13年5月15日 (2001.5.15)

(71) 出願人 000143411

株式会社高純度化学研究所

埼玉県坂戸市千代田5丁目1番28号

(72) 発明者 門倉 秀公

東京都豊島区千川1丁目25番7号203室

Fターム(参考) 4H048 AA01 AA02 AA03 AB99 AC13

AD10 BB25 VA70 VB40

4H050 AA01 AA02 AB78 AB91 WB11

4K030 AA11 AA14 AA24 BA01 BA42

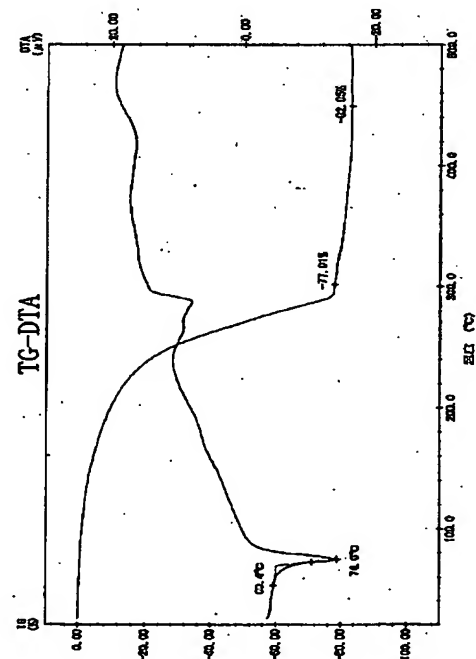
LA03

(54) 【発明の名称】 トリス (エチルシクロペンタジエニル) ランタノイドとその製造方法およびそれを用いた気相成長法による酸化物薄膜の製造方法

(57) 【要約】

【課題】ランタノイド含有酸化物薄膜をCVDで製造するのに好適なランタノイド化合物で、100℃以上の気化温度で液体であり、200℃以下で1 Torr以上の蒸気圧を持つ新規化合物を提供する。さらにその製法とそれを用いたCVDによる膜の製法を提供する。

【解決手段】塩化プラセオジムPrCl₃とエチルシクロペンタジエニルカリウムK(EtCp)をTHF溶媒中、-78℃～室温で一昼夜反応させ、次いで溶媒や未反応物、塩を除き、蒸留すると180℃/0.64 Torrで留出するPr(EtCp)₃が収率75%で得られた。その融点は約70℃であった。140℃のPr(EtCp)₃からガスバブリングにより出た蒸気とH₂O蒸気をCVD室で混合し、Si基板上に2 Torr、350℃でPr水酸化物の膜を堆積させ、700℃でアニールし、Pr₂O₃膜を得た。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 $\text{Ln}(\text{C}_5\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_5)_3$ で表されるトリス(エチルシクロペンタジエニル)ランタノイド。ここでLnはLa, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Yから選ばれた元素を表す。

【請求項2】 請求項1において、LnがLa, Pr, Nd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Lu, Yであるトリス(エチルシクロペンタジエニル)ランタノイド。

【請求項3】 請求項1において、LnがLa, Pr, Nd, Tb, Er, Yb, Yであるトリス(エチルシクロペンタジエニル)ランタノイド。

【請求項4】 エチルシクロペンタジエニルカリウムと無水塩化ランタノイドを、THFまたはTHF含有不活性有機溶媒中で反応させ、次いで、未反応物、THF、溶媒、副反応生成物を減圧留去し、次いで、真空蒸留回収することを特徴とする請求項1または請求項2または請求項3のトリス(エチルシクロペンタジエニル)ランタノイドの製造方法。

【請求項5】 請求項1または請求項2または請求項3のトリス(エチルシクロペンタジエニル)ランタノイドと酸化剤とを原料として用いることを特徴とするCVD法によるランタノイド含有酸化物薄膜の製造方法。

【請求項6】 請求項1または請求項2または請求項3のトリス(エチルシクロペンタジエニル)ランタノイドと水蒸気とを用いることを特徴とするCVD法によるランタノイド含有酸化物薄膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ランタノイド酸化物含有薄膜を、CVD法にて形成するための原料として好適な新規な化合物トリス(エチルシクロペンタジエニル)ランタノイドとその製造方法、およびその化合物を原料として、CVD法でランタノイド酸化物含有薄膜を製造する方法に関する。ここでランタノイドとは、ランタノイド(La~Lu)とイットリウム(Y)とを含む群を表し、Lnで表す。

【0002】

【従来の技術】 ランタノイド酸化物含有薄膜は、 $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ などの高温酸化物超電導体や、 $(\text{Bi}, \text{La})_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ などの強誘電体、 Pr_2O_3 などのゲート絶縁膜など多くの用途に検討されている。ゲート絶縁膜については、H. J. Ostenらが2000 IEEE International Electron Devices Meeting Technical Digest p653 (IEDM00-653)において、電子ビーム蒸着で作成した Pr_2O_3 薄膜が、高誘電率で、リーク電流を大幅に減らせたことを発表している。

【0003】 薄膜の量産化には、MOCVD法が一般に

優れている。MOCVD法では原料化合物が重要であるが、従来入手可能な主な化合物としては、 $\text{Ln}(\text{dpm})_3$ 、 $[\text{Ln}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_3]$ トリス(ジビバロイルメタナート)ランタノイドと LnCp_3 、 $[\text{Ln}(\text{C}_5\text{H}_5)_3]$ トリスシクロペンタジエニルランタノイドであった。前者はその融点が $170\sim 220^\circ\text{C}$ と高く、その蒸気圧は $170\sim 220^\circ\text{C}$ で 1 Torr である。また後者はその融点が $260\sim 435^\circ\text{C}$ と高く、 10^{-3} Torr 、 220°C で昇華回収されている。 $\text{Ln}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$ は数量体に強く会合して大きな分子となっているので、融点が高く、蒸気圧が低いのである。

【0004】 そこで融点を下げ、蒸気圧を高めた $\text{Ln}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$ の誘導体化合物を原料として用い、CVD法で金属化合物薄膜を製造する方法の発明が、US4882206(1989)に開示されている。その誘導体化合物とは、 $\text{Ln}(\text{C}_5\text{H}_4-\text{R})_3$ でRはC数2~6のアルキル基またはアルケニル基である。合成例、実施例は、Rが全てイソプロピル基である。その発明の明細書の合成例Aによれば、 $\text{La}(\text{C}_5\text{H}_4\text{iC}_3\text{H}_7)_3$ は 10^{-2} Torr 、 $180\sim 195^\circ\text{C}$ で蒸留回収され、室温で粘い液体で、 75°C の蒸気圧が約 0.7 Torr である。しかし、この蒸留回収温度、圧力からは、本化合物が 75°C で 0.7 Torr もの高い蒸気圧があるとは考えられない。回収条件から推定すると、正しい値は1~2オーダー低い。該発明者が前駆体としての要件の一つとして挙げている「(2) 100°C で少なくとも 0.1 Torr 以上の蒸気圧を持つ」を、精製された $\text{La}(\text{C}_5\text{H}_4\text{iC}_3\text{H}_7)_3$ が満足するとはとても考えられない。合成例Bによれば、粘りような液体の $\text{Pr}(\text{C}_5\text{H}_4\text{iC}_3\text{H}_7)_3$ が、収率11%で得られている。この特許明細書では、これらの化合物の同定結果や純度が記載されていないので、該化合物であることや、測定された蒸気圧や融点、性状が正確かどうか、は疑問である。

【0005】 米国の試薬会社Strem Chemicals Inc. のカタログNo. 18(1999-2001)には、 $\text{La}(\text{C}_5\text{H}_4\text{iC}_3\text{H}_7)_3$ (粘い液体)、 $\text{Pr}(\text{C}_5\text{H}_4\text{iC}_3\text{H}_7)_3$ (結晶)、 $\text{Nd}(\text{C}_5\text{H}_4\text{iC}_3\text{H}_7)_3$ (結晶)、 $\text{Tb}(\text{C}_5\text{H}_4\text{iC}_3\text{H}_7)_3$ (結晶)、 $\text{Er}(\text{C}_5\text{H}_4\text{iC}_3\text{H}_7)_3$ (結晶)が記載されている。しかし、エチルシクロペンタジエニル基からなる $\text{Ln}(\text{C}_5\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_5)_3$ は一つもない。

【0006】 $\text{Ln}(\text{C}_5\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_5)_3$ についてのChemical Abstractのコンピューター検索によれば、公知化合物としてCAS No. がついてるのは、 $\text{Sm}(\text{C}_5\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{Gd}(\text{C}_5\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{Tm}(\text{C}_5\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_5)_3$ の3つだけである。多くの $\text{Ln}(\text{C}_5\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_5)_3$ は合成されたことがなく、その素性が明らかにされていない

た。また、これらの化合物を用いて、酸化膜をCVD法で製造する方法は開示されていなかった。ランタノイドは一つの群として扱われているが、それぞれ酸化還元安定度が違うので、化合物の安定度が異なり、その化学的、物理的性質を同じように推定することは難しい。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、ランタノイド含有酸化物薄膜を、CVD法にて形成するための原料として好適な素性の明らかな新規化合物とその製造方法、およびその化合物を原料として、CVD法でランタノイド含有酸化物薄膜を製造する方法を提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、 $\text{Ln}(\text{C}_5\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_5)_3$ で表されるトリス(エチルシクロペンタジエニル)ランタノイドである。ここでLnはLa, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Yから選ばれた元素を表す。本発明は、 $\text{Ln}(\text{C}_5\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_5)_3$ で表されるLnがLa, Pr, Nd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Lu, Yであるトリス(エチルシクロペンタジエニル)ランタノイドである。本発明は、 $\text{Ln}(\text{C}_5\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_5)_3$ で表されるLnがLa, Pr, Nd, Tb, Er, Yb, Yであるトリス(エチルシクロペンタジエニル)ランタノイドである。本発明は、エチルシクロペンタジエニルカリウムと無水塩化ランタノイドを、THFまたはTHF含有不活性有機溶媒中で反応させ、次いで、未反応物、THF、溶媒、副生成物を減圧留去し、次いで、真空蒸留回収することを特徴とするトリス(エチルシクロペンタジエニル)ランタノイドの製造方法である。本発明は、トリス(エチルシクロペンタジエニル)ランタノイドと酸化剤とを原料として用いることを特徴とするCVD法によるランタノイド含有酸化物薄膜の製造方法である。本発明は、トリス(エチルシクロペンタジエニル)ランタノイドと水蒸気とを用いることを特徴とするCVD法によるランタノイド含有酸化物薄膜の製造方法である。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明である $\text{Ln}(\text{C}_5\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_5)_3$ の合成に使用する中間原料のエチルシクロペンタジエニルカリウム $\text{K}(\text{C}_5\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_5)_3$ (以下 $\text{K}(\text{EtCp})$ と表す)は、THF溶媒中でカリウムと過剰のエチルシクロペンタジエン(C_5H_6) (以下 EtCpH と表す)を反応させて得られる。反応は $40^\circ\text{C}\sim 50^\circ\text{C}$ のTHF溶媒中のK塊に、 EtCpH を滴下していくと、1時間程度でKは反応しつくす。反応後、未反応の EtCpH 、THF、副生成物などの低沸点物を減圧留去した後、所定量のTHFで溶解し溶液とする。 $\text{K}(\text{EtCp})$ はTHFに良く溶解するので、

濃度は約 2mol/l の溶液に容易にでき、これを中間原料として使用する。なお、 EtCpH は種々の公知の方法で合成できる。無水塩化ランタノイド(以下 LnCl_3 と表す)は市販されており、容易に入手できる。

【0010】 $\text{K}(\text{EtCp})$ の代わりに $\text{Na}(\text{EtCp})$ を用いると、 $\text{Ln}(\text{EtCp})_3$ の収率が低かったため、本発明化合物の合成には $\text{K}(\text{EtCp})$ を用いることが好ましい。 $\text{K}(\text{EtCp})$ と LnCl_3 との反応は、THF溶媒中に LnCl_3 粉末を分散させ、 -78°C に冷却、攪拌しながら、 $\text{K}(\text{EtCp})$ のTHF溶液を添加する。加える $\text{K}(\text{EtCp})$ の量は、 LnCl_3 のClの1.0~1.2当量である。その後、冷却を止め、攪拌しつつ自然昇温で室温まで上げてくる。さらに室温で一昼夜攪拌し反応を完結させる。主生成物の $\text{Ln}(\text{EtCp})_3$ は、THF溶媒に溶解している。この時点で、La, Pr, Nd, Smの場合は、副生した KCl 塩の結晶が沈殿し、デカンテーションや濾過で容易に分離できた。しかし、Y, Gd, Tb, Er, Ybの場合は結晶が大きくなりやすく、上記のような分離は難しかったのでそのまま単蒸留分離にかけた。 KCl 塩を除いた生成物溶液も除かない生成物懸濁液も同じように、溶媒や低沸点の副生成物を減圧加熱し留去した。釜温度約 100°C 、圧力は1~2 Torrである。この時、生成物 $\text{Ln}(\text{EtCp})_3$ に配位していたTHFも熱解離して除去された。釜残分を0.6~1.0 Torr下、加熱していくと、加熱バス温度 $240\sim 250^\circ\text{C}$ で粘性のある $\text{Ln}(\text{EtCp})_3$ が留出した。精製する目的で、この留分を、加熱バス温度 220°C 付近、圧力1.0 Torr、留出温度 $170\sim 180^\circ\text{C}$ で再蒸留した。留出液は放冷で直ちに固化するものと、かなり長時間経過後、固化するものがあった。

【0011】再蒸留で得られた固体につき、融点やTG-DTAを測定し、Ln含有量分析、CH分析、EIMSなどの同定分析を行った。実際に合成単離した $\text{Ln}(\text{EtCp})_3$ のLnは、La, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Er, Yb, Yであった。Dy, Ho, Tm, Luも同様な方法で合成単離できると推定される。しかし、 $\text{Ce}(\text{EtCp})_3$ と $\text{Eu}(\text{EtCp})_3$ の二つの化合物は、合成単離することはできなかった。これらの化合物は熱安定性が低く、蒸留回収中に分解してしまったようである。

【0012】合成単離された $\text{Ln}(\text{EtCp})_3$ の色、融点、留出温度/圧力を表1にまとめた。表中の圧力は、蒸留系の深冷トラップとロータリー真空ポンプの間におかれたキャパシタンスマノメタにより測定された値である。実際の留出部の圧力はこれより少し高く1.0 Torr程度であったと推定される。

【0013】

【表1】

| 化合物 | 色 | 融点℃ | 留出温度℃/圧力Torr |
|-----------------------|-----|-------|--------------|
| La(EtCp) ₃ | 淡黄 | 93~95 | 192/0.68 |
| Pr(EtCp) ₃ | 緑 | 70~73 | 180/0.84 |
| Nd(EtCp) ₃ | 赤紫青 | 64~67 | 181/0.63 |
| Sm(EtCp) ₃ | 朱 | 55~58 | 176/0.69 |
| Gd(EtCp) ₃ | 黄 | 48~51 | 178/0.67 |
| Tb(EtCp) ₃ | 黄 | 50~53 | 176/0.71 |
| Er(EtCp) ₃ | 黄橙 | 55~58 | 180/0.67 |
| Yb(EtCp) ₃ | 暗緑 | 60~65 | 170/0.58 |
| Y(EtCp) ₃ | 黄 | 48~51 | 171/0.64 |

【0014】この表からわかるように、多くのLn(EtCp)₃の融点は50~90℃であり、CVDソースとして使用する温度120~200℃では液体である。また160~190℃で約1.0 Torrの蒸気圧を持つ。これらの点から、融点が260~435℃で非常に低い昇華圧のLnCp₃や、融点が120~170℃で非常に低い昇華圧のLn(MeCp)₃に比べて、Ln(EtCp)₃は、CVDソースとして使い易い。

【0015】Ln(EtCp)₃はTHFやトルエンに易溶である。Ln(EtCp)₃は微量の酸素と反応して茶褐色の液体状のものが生成する。このものは、蒸留で釜残となり、除くことができる。Ln(EtCp)₃は室温の固体状態では水と徐々に反応し、100℃以上の液体状態では、直ちに反応して白色の水酸化物が生成する。150℃以上の気体では、水蒸気と直ちに反応してやはり水酸化物を生成する。

【0016】Ln(EtCp)₃をCVDソースとして使用する場合、120℃程度以上に加熱して、キャリアガスをバブリングして蒸気を同伴させる方式、単に加熱しその蒸気を取り出す方式、溶媒のトルエンやTHFに溶解し気化器に送りそこで溶液フラッシュして気化する方式、多孔質セラミックス粒に担持し、蒸気を取り出す方式などが使える。

【0017】本発明のLn(EtCp)₃は、単一成分の酸化物膜、複合酸化物膜、酸化物膜のドーパント、繊維、粉末形状の酸化物、シリコン半導体のドーパント、化合物半導体のドーパント、金属間化合物などのCVD原料として使われる。CVDの条件としては、反応圧力0.001~10 Torr、基板温度300~800℃である。酸化物膜の場合には、酸化剤として、O₂、NO₂、N₂O、O₃などが用いられる。またH₂O蒸気との加水分解反応で水酸化物をつくり、これを加熱脱水して最終的に酸化物膜をつくることもできる。極薄の酸化物膜は、原子層CVDにおいて、Ln(EtCp)₃と、酸化剤やH₂Oなどの交互の供給により、作ることができる。こうして作られた膜を、膜特性の必要に応じて、さらに高温で雰囲気制御してアニールす

る。これにより、OH基の減少、膜中の炭素の減少、酸素欠陥の減少、結晶化などができる。ランタノイド酸化物には、種々の価数と結晶型があるが、目的の膜特性に応じて、成膜やアニールの温度、酸素分圧などの条件を選ぶことにより作ることができる。また、プラズマCVDを行うことにより、熱CVDよりも低温で膜を作ることができる。

【0018】

【実施例1】K(EtCp)の製造

リフラックスコンデンサー、攪拌子、滴下ロートを備えた1 Lガラスフラスコを減圧アルゴンガス置換し、その中に脱水脱酸素したTHF 0.6 Lを仕込み、さらに1 cm塊に切ったカリウム金属35 g (0.895 mol)を仕込んだ。このフラスコを40~45℃のオイルバスで加熱しながら、EtCpH 160 ml (1.36 mol)を滴下ロートより添加すると、すぐ反応し還流がはじまり、全量を1時間半かけて添加した。その温度、状態で2時間保つとすべてのカリウムは反応して消失した。僅かに生じた副生した沈殿物をデカンテーションで除き、THFと未反応EtCpHとを減圧留去し、釜残に新たな脱水脱酸素したTHF 320 mlを加え、均一に溶解しK(EtCp)のTHF溶液を得た。そのK濃度を中和滴定したところ1.56 mol/Lであった。

【0019】Pr(EtCp)₃の製造

攪拌子、滴下ロートを備えた500 mlフラスコを減圧アルゴンガス置換し、その中に脱水脱酸素したTHF 300 mlを仕込み、攪拌しながらPrCl₃ 12.1 g (49 mmol)を仕込んだ。攪拌しつつ、フラスコを-78℃の冷媒液で冷やししながら、K(EtCp)のTHF溶液105 ml (K(EtCp)として164 mmol)を30分で添加した。冷媒液をはずし、自然昇温し、20~25℃の室温で一昼夜攪拌した。副生したKCl塩の結晶を濾過で分離し、濾液を釜温度100℃、圧力1~2 Torrで減圧加熱し、溶媒や副生物を留去した。この時、生成物Pr(EtCp)₃に配位していたTHFも熱解離して除去された。釜残分を圧力0.6

～1.0 Torrで加熱していくと、加熱バス温度240～250℃で粘性のある緑色のPr(EtCp)₃が留出した。精製する目的で、この留分を、加熱バス温度220℃付近、圧力0.6～0.8 Torr、留出温度170～180℃で再蒸留した。留出液は室温で数時間後に固化した。収量15.4g(37mmol)、収率75%であった。

【0020】同定のための分析と物性測定結果を以下に示す。それらから判断して留出物はPr(EtCp)₃と同定した。

【0021】組成分析

試料を湿式分解後、ICP-AESでPrを定量分析した。

Pr 32.9% (計算値33.5%)

CH分析

C 57.6% (計算値60.0%)

H 6.3% (計算値6.5%)

不純物分析

K<5ppm, Cl<20ppm, Fe<10ppm

融点

70～73℃

溶解度(室温)

>500g/L-THF, >450g/L-トルエン,
<1g/L-ヘキサン

【0022】EI-MS

測定条件

装置: JEOL AX505W、オン源温度: 250 *

*℃、イオン化エネルギー: 70eV

測定結果を図1に示す。

m/z=420(16%) Pr(EtCp)₃⁺ (分子イオン)、327(69%) Pr(EtCp)₂⁺、94(71%) EtCpH⁺、79(100%) C₅H₅CH₂⁺

【0023】TG-DTA

測定条件

試料 13.2mg

10 雰囲気 Ar1気圧

昇温速度 10.0deg/min

測定結果を図2に示す。試料を秤量中に大気と一部反応して酸化を受けているために100%の減量をしなかったと推定される。

【0024】

【実施例2～9】実施例1のスケールを約40%にした他は実施例1とほぼ同様な操作を8種のランタノイドに対して行った。ただし、副生したKCl塩の分離工程は、La, Nd, Smの場合結晶が沈殿し、デカンテーションで容易に分離できた。しかしY, Gd, Tb, Er, Ybの場合は、結晶が大きくならなかったため分離は難しく、懸濁液をそのまま蒸留分離にかけた。生成物の色、融点、留出温度/圧力は表1に示した。仕込LnCl₃量、生成物、収量、収率、Ln分析値、CH分析値を表2に示す。

【0025】

【表2】

| 仕込 | 量 | 生成物 | 収量 | 収率 | Ln | C | H | (計算値) |
|------|-----------------------|-----------------------|-----|----|------|------|-----|-----------------|
| | g | | g | % | % | % | % | (Ln C H) |
| 実施例2 | LaCl ₃ 5.4 | La(EtCp) ₃ | 3.2 | 35 | 32.2 | 58.0 | 6.4 | (33.2 60.3 6.5) |
| 実施例3 | NdCl ₃ 5.1 | Nd(EtCp) ₃ | 3.3 | 38 | 34.5 | 57.2 | 6.3 | (34.0 59.5 6.4) |
| 実施例4 | SmCl ₃ 5.3 | Sm(EtCp) ₃ | 5.9 | 67 | 34.7 | 54.9 | 6.2 | (35.0 58.7 6.3) |
| 実施例5 | GdCl ₃ 5.3 | Gd(EtCp) ₃ | 4.2 | 48 | 36.0 | 56.6 | 6.2 | (36.0 57.8 6.2) |
| 実施例6 | TbCl ₃ 5.2 | Tb(EtCp) ₃ | 4.3 | 50 | 37.2 | 55.0 | 6.1 | (36.3 57.5 6.2) |
| 実施例7 | ErCl ₃ 5.1 | Er(EtCp) ₃ | 4.0 | 48 | 37.0 | 53.2 | 5.9 | (37.4 56.5 6.1) |
| 実施例8 | YbCl ₃ 5.1 | Yb(EtCp) ₃ | 2.2 | 27 | 36.4 | 53.6 | 5.9 | (38.2 55.7 6.0) |
| 実施例9 | YCl ₃ 5.6 | Y(EtCp) ₃ | 7.0 | 66 | 24.2 | 65.9 | 7.3 | (24.1 68.5 7.4) |
| 比較例1 | CeCl ₃ 5.2 | Ce(EtCp) ₃ | 0 | 0 | | | | |
| 比較例2 | EuCl ₃ 5.2 | Bu(EtCp) ₃ | 0 | 0 | | | | |

【0026】実施例2～9のTG-DTAの測定結果を図3～図10に示す。

【0027】

【比較例1、2】実施例2～9と同様な操作をCe, Euについても行った。しかし、蒸留操作中に熱分解が起きているようで、生成物は全く留出なかった。その結果を表2に示す。

【0028】

【実施例10】Pr₂O₃膜の製造

ソースシリンダーA、Bと減圧熱CVD装置を接続し、排気ポンプでそれらの内圧を成膜時は2Torrに保った。25gのPr(EtCp)₃の入ったソースシリンダーAを140℃に加熱し、20sccm Arガスをバブリングし、気化したPr(EtCp)₃蒸気をCVD室に供給した。同時にH₂Oの入ったソースシリンダーBよりH₂O蒸気10sccmをCVD室に供給し、基

板直上のシャワーヘッドでPr(EtCp)₃を含んだArガスと混合した。基板Siウエハーは350℃に加熱されており、その上にPr水酸化物膜が堆積した。次いでこの基板を酸素雰囲気下700℃でアニール処理し、80nmの膜を得た。XRDにより分析した結果、膜はPr₂O₃であった。

【0029】

【発明の効果】Ln(EtCp)₃は、50～95℃の融点と170～190℃で約1 Torrの蒸気圧を有しているためCVD装置への供給が容易であり、Ln₂O₃含有酸化膜をCVDで容易に製造できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】Pr(EtCp)₃のEI-MSによる測定結果を示す図である。

【図2】Pr(EtCp)₃のTG-DTAによる測定結果を示す図である。

*

*【図3】La(EtCp)₃のTG-DTAによる測定結果を示す図である。

【図4】Nd(EtCp)₃のTG-DTAによる測定結果を示す図である。

【図5】Sm(EtCp)₃のTG-DTAによる測定結果を示す図である。

【図6】Gd(EtCp)₃のTG-DTAによる測定結果を示す図である。

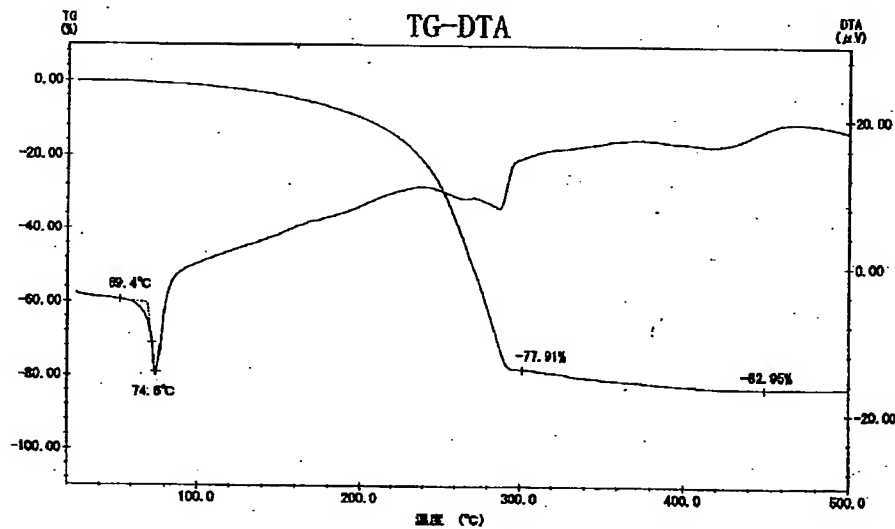
【図7】Tb(EtCp)₃のTG-DTAによる測定結果を示す図である。

【図8】Er(EtCp)₃のTG-DTAによる測定結果を示す図である。

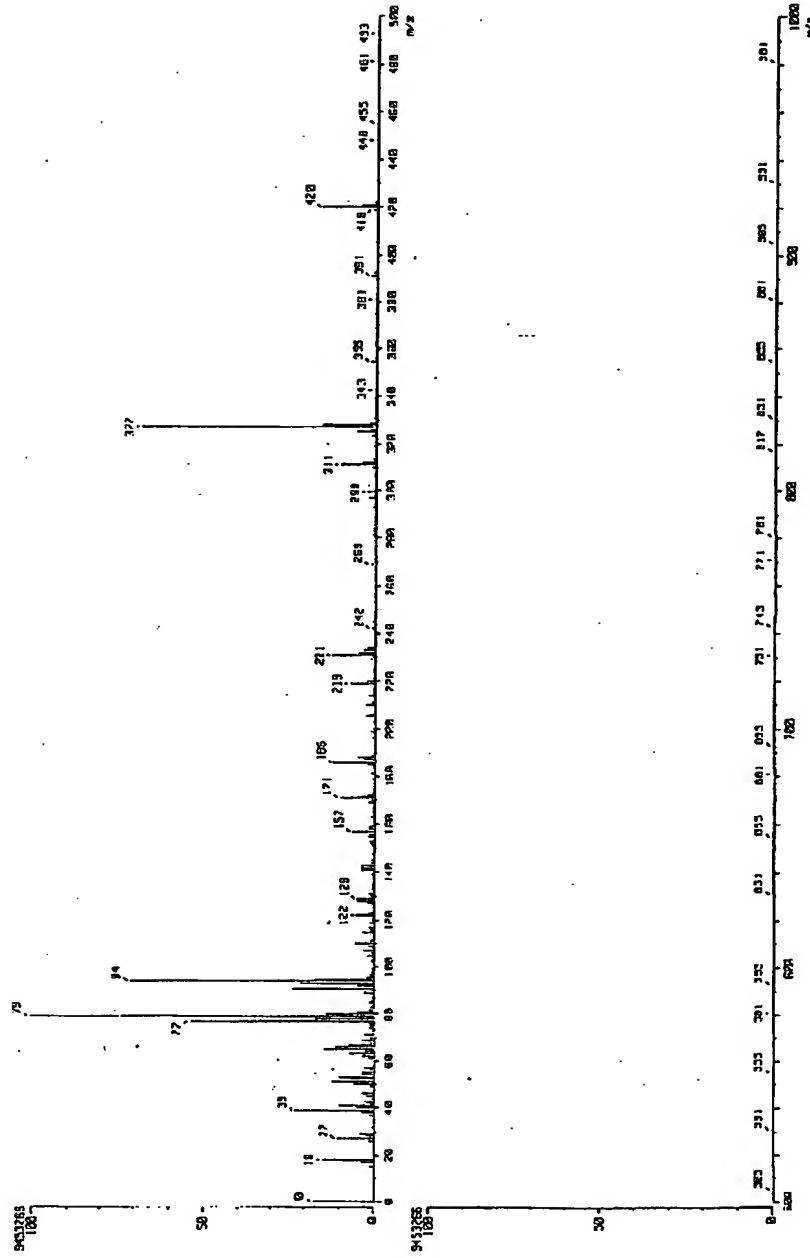
【図9】Yb(EtCp)₃のTG-DTAによる測定結果を示す図である。

【図10】Y(EtCp)₃のTG-DTAによる測定結果を示す図である。

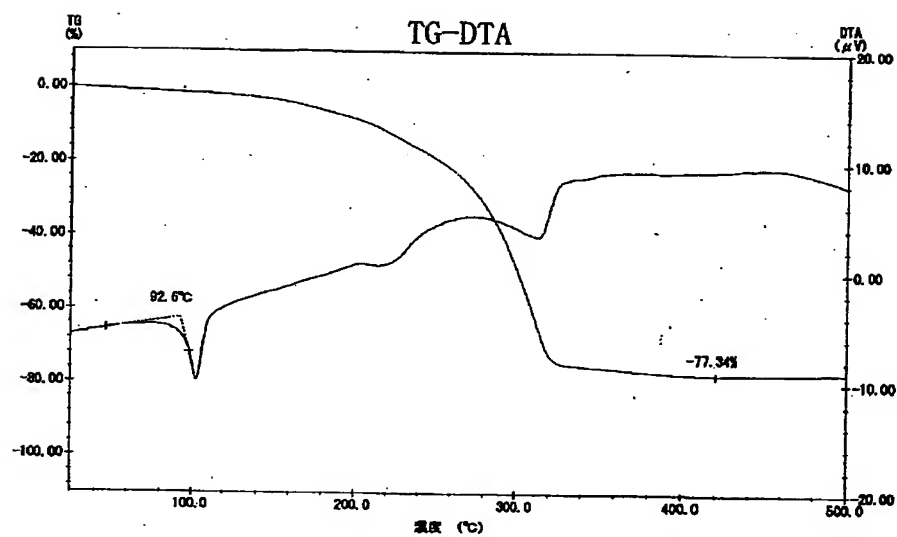
【図2】



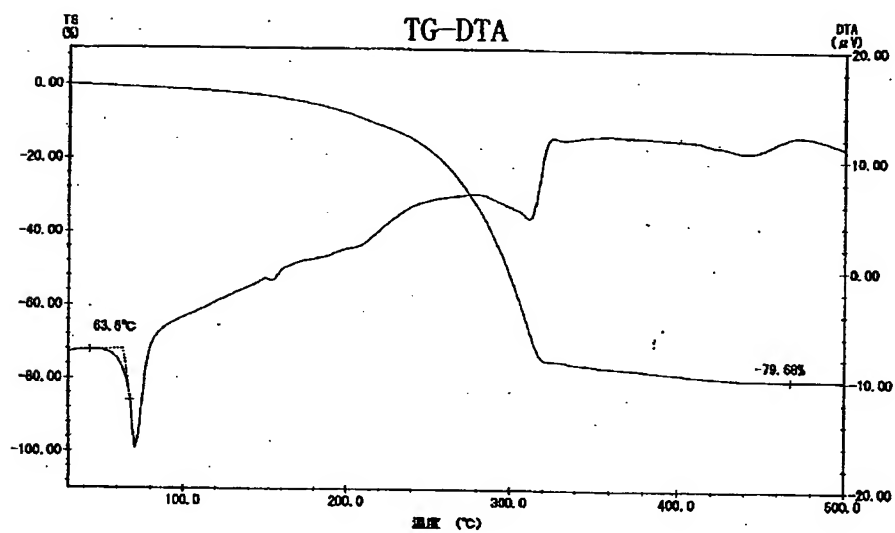
【図1】



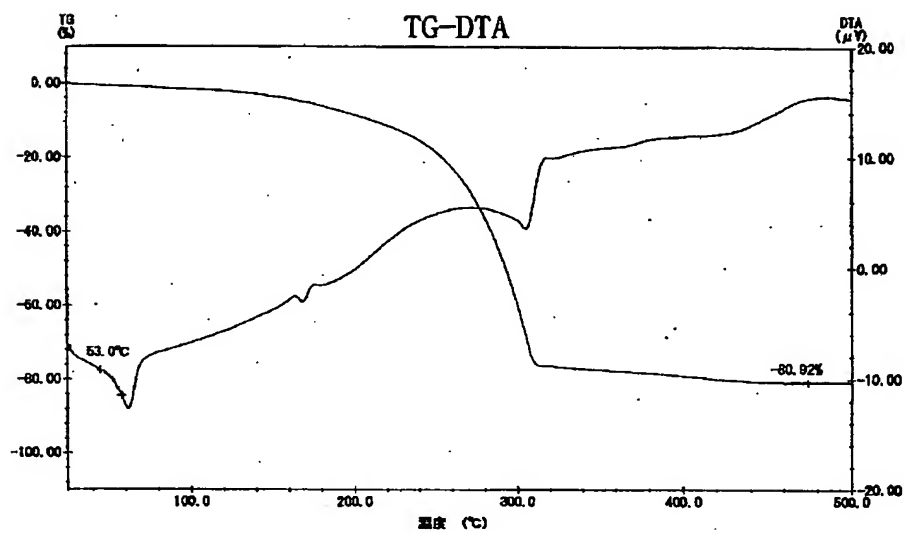
【図3】



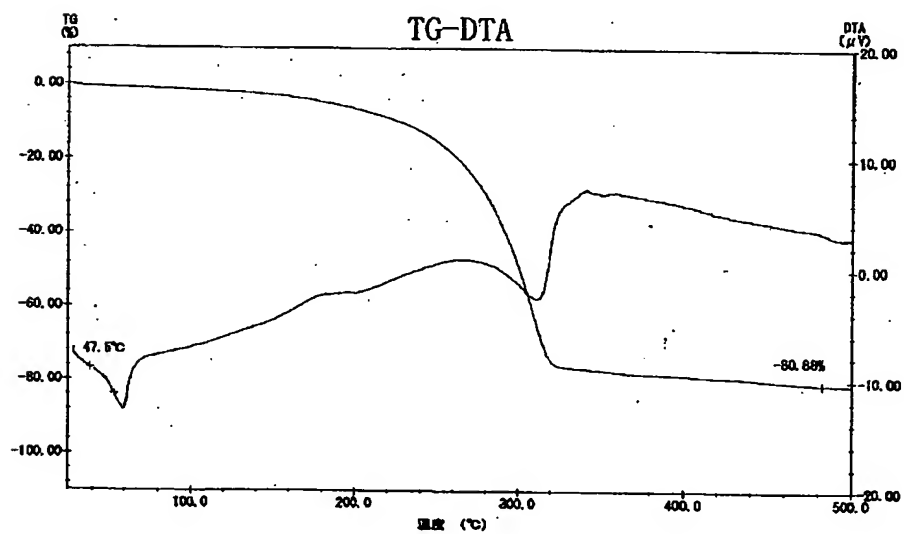
【図4】



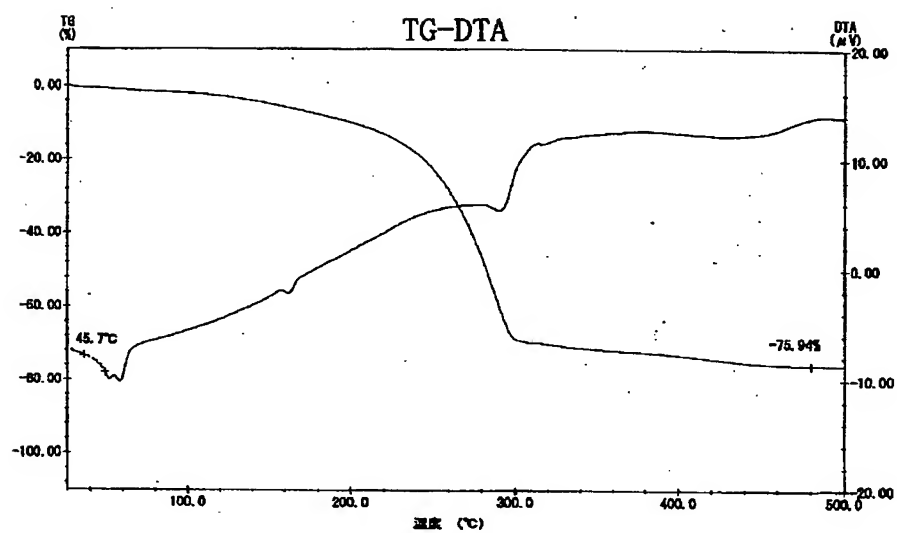
【図5】



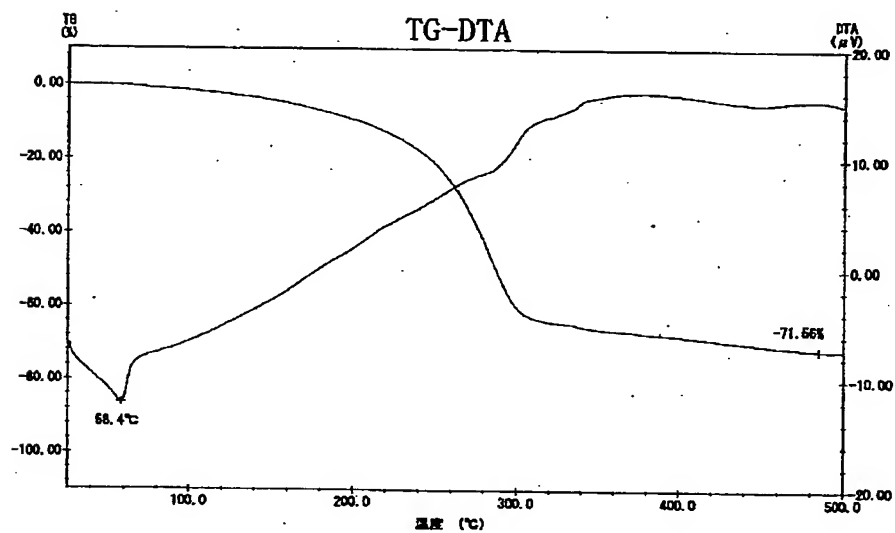
【図6】



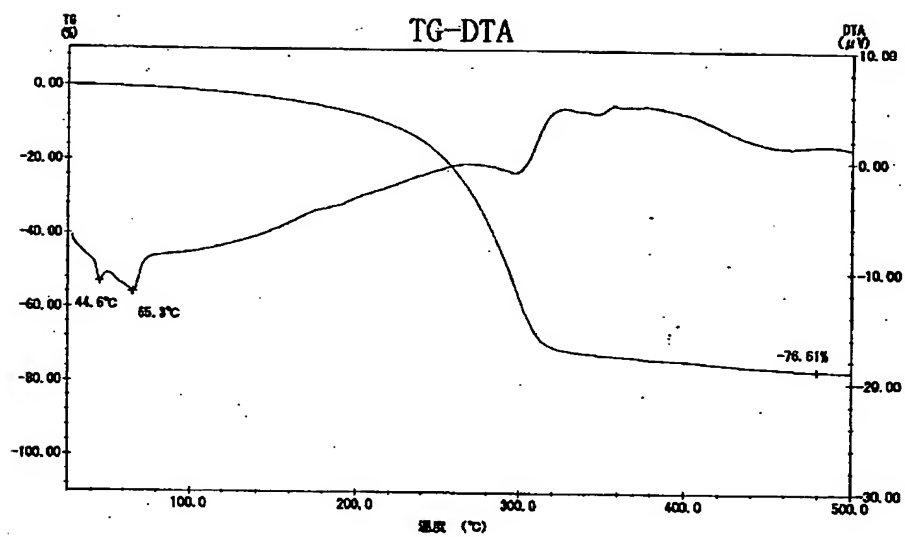
【図7】



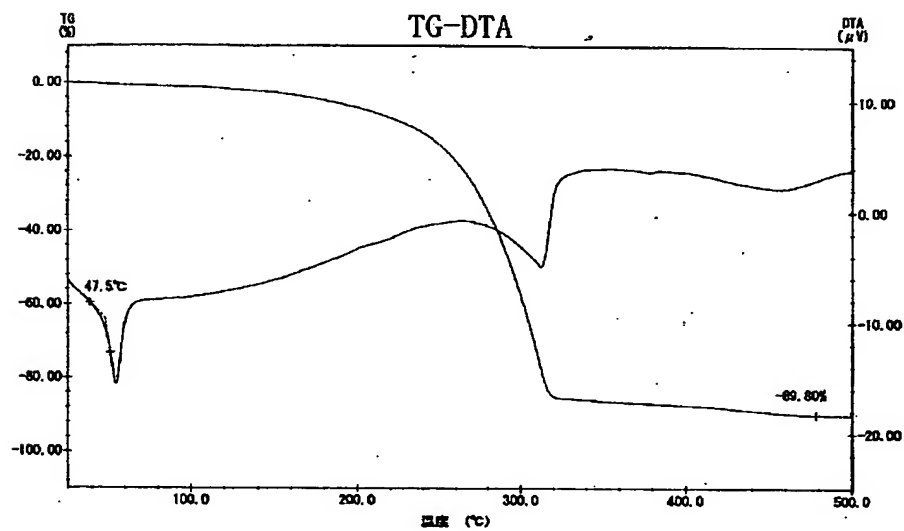
【図8】



【図9】



【図10】



THIS PAGE BLANK (USPTO)